

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64594

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int.Cl.\*

H 0 1 L 21/3205

21/304

識別記号

庁内整理番号

3 2 1 P

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 88

K

M

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-193899

(22) 出願日

平成6年(1994)8月18日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 渋谷 俊一

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

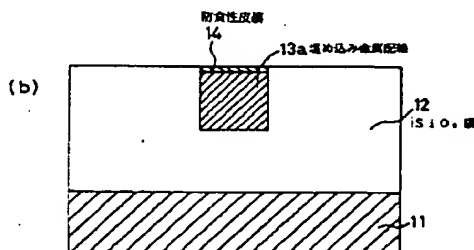
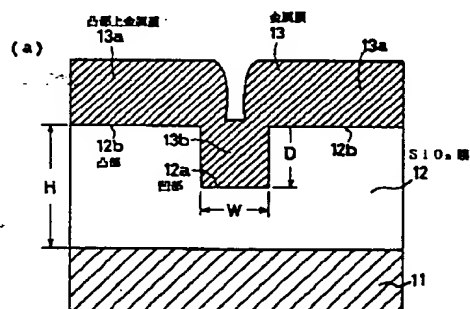
(74) 代理人 弁理士 井内 龍二

(54) 【発明の名称】 配線の形成方法

(57) 【要約】

【構成】 金属膜13表面に防食性皮膜14を形成するBTA成分を混入した砥粒液を研磨時に用いる配線の形成方法。

【効果】 金属膜13表面に防食性皮膜14が形成され、防食性皮膜14と金属膜13表面とを研磨により除去すると、腐食の発生よりも速く、表出した新しい金属膜13表面にまた防食性皮膜14を直ちに形成することができる。このため研磨により凹部12a上に埋め込み金属配線13bを確実に形成させることができるとともに、研磨工程中、金属膜13表面を常時防食性皮膜14により覆うことができ、砥粒液中の水分等による腐食を防止することができる。したがって研磨終了後に防食性皮膜の形成処理を施したり、全く防食性皮膜の形成処理を施さない場合に比べ、配線13b表面の腐食をより一層防止することができ、配線13bの品質劣化を防止して半導体装置の信頼性を高めることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凹凸部を有する絶縁膜上に銅を含む金属膜を形成し、前記絶縁膜の凸部上の前記金属膜を研磨により除去する配線の形成方法において、前記金属膜表面に防食性皮膜を形成する化学成分を混入した砥粒液を研磨時に用いることを特徴とする配線の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は配線の形成方法に関し、より詳細には、研磨により絶縁膜上に銅を含む配線を形成する半導体装置における配線の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】研磨による半導体装置における配線の形成方法として、絶縁膜の上部に溝を形成し、この溝に金属材料を埋め込み、この金属膜の上部を研磨により除去して配線を形成する方法がある（特開昭62-102543号公報）。図6は従来の研磨による配線の形成方法を工程順に示した模式的断面図であり、(a)は絶縁膜に溝を形成し、この絶縁膜の上面に金属膜を形成した状態、(b)は研磨により絶縁膜表面まで金属膜を除去した状態を示している。この方法の場合、まず例えばスパッタリングにより基板（図示せず）上にSiO<sub>2</sub>等の絶縁膜21を形成する。絶縁膜21の厚さt<sub>1</sub>は配線となる金属膜22aの厚さt<sub>2</sub>と、配線となる金属膜22aの下方に位置する絶縁膜21aの厚さt<sub>3</sub>との和に等しくなる（t<sub>1</sub>=t<sub>2</sub>+t<sub>3</sub>）ように設定する。次にフォトリソグラフィ技術を用い、絶縁膜21上にパターンニング処理を施し、溝21bを形成する。この後、絶縁膜21上にアルミニウム合金（Al-SiまたはAl-Cu）の金属膜22を形成する（a）。次に絶縁膜表面21c上にある金属膜22を研磨により除去し、全体的に平坦化するとともに絶縁膜21の溝21b内に配線としての金属膜22aを形成する。この研磨には、砥粒としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子等、また砥粒液として硫酸水溶液（pH2.2）、硝酸水溶液（pH2.2）、酢酸水溶液（pH2.8）等が用いられる。これらの砥粒液を用いた場合、絶縁膜21の研磨速度に比べてアルミニウム合金からなる金属膜22の研磨速度が速くなり、研磨終了時における配線となる金属膜22aの厚さt<sub>2</sub>が制御される（b）。

【0003】ところで、銅または銅合金の腐食抑制剤としてはベンゾトリアゾール（以下、BTAと記す）が広く知られており、BTAは化学名が1、2、3-ベンゾトリアゾール、分子量が119.12、融点が95~99℃、沸点が159℃（at 2mmHg）の白色針状結晶の物質であり、水、アルコール及び有機溶剤に溶解する性質を有している。

【0004】前記BTAを銅や銅合金製の一般金属製品に塗布し、これら金属製品表面における腐食の発生を防止する技術が公開されている（特開昭52-12636

号公報）。この方法では、まず0.05~0.5%のBTAを溶媒中に溶解させる。該溶媒としては水、アルコール類、塩素化炭化水素類、グリコール類、ケトン類、炭化水素類等その他の有機溶剤を使用する。次にこの溶液を用いて前記金属製品の表面にスプレーやワイプ処理を施したり、あるいは前記溶液中に該金属製品を浸漬することにより、前記金属製品表面の所定箇所に防食性皮膜を形成させる。前記溶媒や前記塗布方法は目的対象物によりそれぞれ適当なものを選択する。さらに耐食性に優れた皮膜を形成する場合には、1~10%の水溶液中に浸漬して60~80℃に加熱処理を施すこともある。

【0005】前記BTAを半導体装置の製造の際に適用する技術については、特開平5-315331号公報に開示されている。この方法では、まずSiCl<sub>4</sub>、ガス等を用いたドライエッチング法により基板上に銅配線を形成する。その後、前記BTAを所定量溶解させた水溶液を用い、前記銅配線及び基板に付着した残渣物や残留吸着ガス等を洗浄する。すると洗浄中における銅配線の腐食の発生が抑制される。また前記BTAの代わりに銅イオンを含有する水溶液、例えば2-アミノチアゾール誘導体の塩と無機の酸の銅塩とを含む水溶液を用いて洗浄しても、前記BTAの場合と同様の腐食抑制効果が得られることが記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記した絶縁膜21a上部に溝21bを形成し、この溝21bに金属膜22を埋め込んで成膜後、この金属膜22上部を研磨により除去して配線22aを形成する方法においては、配線22a材料に銅または銅を含む金属を用いた場合、研磨の際に砥粒液中の水分等により腐食されて配線22aの品質が劣化し易く、半導体装置としての使用時における信頼性に欠けるという課題があった。

【0007】また研磨前の金属膜22上部に前記BTAの防食性皮膜を形成しても、研磨すると該防食皮膜が除去されて腐食が発生し、また研磨後の配線22a上に前記防食性皮膜を形成しても、研磨工程中の腐食がそのまま残存しており、いずれの場合も配線22aの品質劣化を防止することが難しいという課題があった。

【0008】また研磨前後にBTAや銅イオンを含有する前記水溶液により金属膜22上部または配線22a上を洗浄しても、上記した場合と同様に配線22aの品質劣化を防止することが難しいという課題があった。

【0009】本発明はこのような課題に鑑みなされたものであり、研磨により絶縁膜上に銅を含む配線を確実に形成することができ、研磨工程中あるいは研磨工程後における前記配線の腐食を防止して前記腐食による配線の品質劣化を防止することができ、半導体装置の信頼性を高めることができる配線の形成方法を提供することを目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明に係る配線の形成方法は、表面に凹凸部を有する絶縁膜上に銅を含む金属膜を形成し、前記絶縁膜の凸部上の前記金属膜を研磨により除去する配線の形成方法において、前記金属膜表面に防食性皮膜を形成する化学成分を混入した砥粒液を研磨時に用いることを特徴としている。

【0011】

【作用】本発明に係る配線の形成方法によれば、金属膜表面に防食性皮膜を形成する化学成分を混入した砥粒液を研磨時に用いるので、銅を含む前記金属膜の全表面に前記防食性皮膜を形成し得ることとなり、該防食性皮膜と前記金属膜の表面部とを研磨により除去すると、腐食の発生よりも速く、表出した新しい金属膜表面に前記防食性皮膜を形成し得ることとなる。このため研磨により絶縁膜上に銅を含む金属配線を確実に形成し得るとともに、前記研磨工程中、前記金属膜表面を常時前記防食性皮膜により覆い得ることとなり、砥粒液中の水分等による前記金属膜表面の腐食を防止し得ることとなる。したがって研磨終了後の前記金属膜上に防食性皮膜を形成したり、あるいは全く防食性皮膜の形成処理を施さない場合に比べ、形成された配線としての前記金属膜表面の腐食をより一層防止し得ることとなり、前記配線の品質劣化を防止して半導体装置の信頼性を高め得ることとなる。

【0012】

【実施例及び比較例】以下、本発明に係る配線の形成方法の実施例を図面に基いて説明する。図1は実施例に係る配線の形成方法を工程順に示した模式的断面図であり、(a)は表面に凹凸部を有する絶縁膜上に銅を含む金属膜を形成した状態、(b)は防食性皮膜を形成する化学成分を混入した砥粒液を用い、絶縁膜の凸部上の金属膜を研磨により除去した状態を示している。この場合、まずSi基板11上に厚さHが約2 $\mu$ mの絶縁膜としてのSiO<sub>2</sub>膜12を形成した後、フォトリソグラフィ及びドライエッチング工程を行ない、SiO<sub>2</sub>膜12上の所定箇所に幅Wが約1 $\mu$ m、深さDが約1 $\mu$ mの凹部12aを形成する。次にECR (Electron Cyclotron Resonance) スパッタ法によりSiO<sub>2</sub>膜12上に銅を含む金属膜13を形成する(a)。次にSiウエハの研磨に一般的に用いられている研磨装置を使用し、BTAを所定量混入した砥粒液を用いて所定時間研磨を行い、SiO<sub>2</sub>膜凸部12b上の金属膜13aを除去し、幅1 $\mu$ m、深さ1 $\mu$ mの埋め込み金属配線13bを形成する(b)。

【0013】以下に、BTAを水に約0.5%混入したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒液を用い、金属膜13の形成に銅を用い、約15分間研磨処理を行った結果について説明する。なお比較例として、BTAを混入しないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒液を用いて研磨処理を行い、配線23b(図3)を

形成した場合について説明する。

【0014】実施例に係る配線の形成方法では、研磨後の埋め込み金属配線(銅膜)13b表面に防食性皮膜14が形成されていたが(図1(b))、比較例の配線(銅膜)23b表面には防食性皮膜が形成されていなかった(図3)。

【0015】また図2及び図4は実施例及び比較例に係る方法により配線を形成した場合の、研磨前後の抵抗上昇率について測定した結果をそれぞれ示したプロット図である。なお抵抗上昇率は $r_a$ を研磨前の抵抗率、 $r_b$ を研磨直後の抵抗率とした場合の、 $(r_b - r_a) \times 100 / r_a$  (%)の式により求めた。前記 $r_a$ は4端子法により研磨前の凸部上金属膜13a平坦部において測定したシート抵抗に基づき、また前記 $r_b$ は形成された金属配線13b、23bの配線抵抗に基づいて計算により求めた。図2から明らかなように、実施例に係る方法の場合、抵抗上昇率は約0.1%であったが、比較例に係る方法の場合、抵抗上昇率は1.5%となり(図4)、研磨時に銅配線に腐食が生じていることを示していた。

【0016】図5は実施例に係る方法により埋め込み金属配線13bを形成したSi基板(A)と、前記比較例に係る方法によりBTAを混入しないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒液を用いて金属配線23bを形成したSi基板に、0.5% BTA水溶液(約25℃)中で約15分間浸漬処理を施した比較例(1)のもの(B)と、BTAを混入しないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒液を用いて配線23bを形成した比較例(2)のもの(C)とを、それぞれ150℃で加熱した際における抵抗上昇率の時間的変化を測定した結果を示した曲線図である。この図から明らかなように、比較例(2)の場合、時間経過とともに抵抗上昇率が増大し易く(C)、次いで比較例(1)の場合が増大しており(B)、実施例の場合は最も上昇率が少なかった(A)。

【0017】これらの結果及び上記説明から明らかなように、実施例に係る配線の形成方法では、金属膜13表面に防食性皮膜14を形成するBTAを混入した砥粒液を研磨時に用いるので、金属膜13の全表面に防食性皮膜14を形成することができ、防食性皮膜14と金属膜13の表面部とを研磨により除去すると、腐食の発生よりも速く、表出した新しい金属膜13表面に防食性皮膜14を新たに形成することができる。このため研磨によりSiO<sub>2</sub>膜12a上に埋め込み金属配線13bを確実に形成することができるとともに、研磨工程中、金属膜13表面を常時防食性皮膜14により覆うことができ、前記砥粒液中の水分等による埋め込み金属配線13b表面の腐食を防止することができる。したがって研磨終了後の埋め込み金属配線23b(図3)上に防食性皮膜を形成したり、あるいは全く防食性皮膜の形成処理を施さない場合に比べ、形成された埋め込み金属配線13b表

面の腐食をより一層防止することができ、この腐食による埋め込み金属配線13bの品質劣化を防止して半導体装置の信頼性を高めることができる。

【0018】なお、上記した実施例では金属膜13の形成に銅を用いたが、別の実施例では銅を含む合金を用いてもよい。

【0019】また、上記した実施例では防食性皮膜14を形成する化学成分としてBTAを用いたが、別の実施例では銅膜や銅を含む金属膜の腐食を防止し得る別の化学成分、例えば2-アミノチアゾール誘導体の塩と無機

【0020】また、上記した実施例では砥粒液の溶媒として水を用いたが、別の実施例では防食性皮膜を形成する化学成分を溶解し得るアルコール類、有機溶剤等を用いてもよい。

【0021】また、研磨速度を向上させ、あるいは表面荒れを抑制する等の目的のため、前記砥粒液に前記防食性皮膜を形成する化学成分とは別の化学成分を混入してもよい。

【0022】また、上記した実施例では研磨時に用いる砥粒としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いたが、別の実施例ではSiO<sub>2</sub>、SiC、コロイダルシリカ、CeO<sub>2</sub>等を単独、あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含めたこれらの中の複数種類を混合して用いてもよい。

【0023】また、上記した実施例ではECRスパッタ法によりSiO<sub>2</sub>膜12上に金属膜13を形成したが、別の実施例ではMOCVD法等別の方法により成膜してもよい。

【0024】また、絶縁膜と銅を含む金属膜との間に、密着層やバリア層としてTiN、W等を薄く(数100~1000Å程度)成膜してもよい。この場合、研磨により前記絶縁膜凸部上の金属膜を除去する際に該絶縁膜凸部上のTiN、W等は除去してもよいし、除去しなくともよい。また前記絶縁膜はSiO<sub>2</sub>の他、SiON、SiOF等でもよい。

【0025】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る配線の形成方法にあっては、金属膜表面に防食性皮膜を形成する化学成分を混入した砥粒液を研磨時に用いるので、銅を含む前記金属膜の全表面に前記防食性皮膜を形成することができ、該防食性皮膜と前記金属膜の表面部とを研磨により除去すると、腐食の発生よりも速く、表出した新しい金属膜表面に前記防食性皮膜を新たに形成することができる。このため研磨により絶縁膜上に銅を含む金属配線を確実に形成することができるとともに、前記研

磨工程中、前記金属膜表面を常時前記防食性皮膜により覆うことができ、砥粒液中の水分等による前記金属膜表面の腐食を防止することができる。したがって研磨終了後の前記金属膜上に防食性皮膜を形成したり、あるいは全く防食性皮膜の形成処理を施さない場合に比べ、形成された配線としての前記金属膜表面の腐食をより一層防止することができ、前記金属配線の品質劣化を防止して半導体装置の信頼性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る配線の形成方法の実施例を工程順に示した模式的断面図であり、(a)は表面に凹凸部を有する絶縁膜上に銅を含む金属膜を形成した状態、

(b)は防食性皮膜を形成する化学成分を混入した砥粒液を用い、絶縁膜の凸部上の金属膜を研磨により除去した状態を示している。

【図2】実施例に係る方法により配線を形成した場合の、研磨前後の抵抗上昇率について測定した結果を示したプロット図である。

【図3】比較例に係る方法により形成された配線を示した模式的断面図である。

【図4】比較例に係る方法により配線を形成した場合の、研磨前後の抵抗上昇率について測定した結果を示したプロット図である。

【図5】実施例に係る方法により形成した配線(A)と、比較例に係る方法によりBTAを混入しないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒液を用いて形成した配線に、0.5% BTA水溶液(約25℃)中で約15分間浸漬処理を施したした比較例(1)のもの(B)と、BTAを混入しないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒液を用いて形成した比較例(2)のもの(C)とをそれぞれ150℃で加熱した際における抵抗上昇率の時間的变化を測定した結果を示した曲線図である。

【図6】従来の研磨による配線の形成方法を工程順に示した模式的断面図であり、(a)は絶縁膜に溝を形成し、この絶縁膜の上面に金属膜を形成した状態、(b)は研磨により絶縁膜表面まで金属膜を除去した状態を示している。

【符号の説明】

12 SiO<sub>2</sub>膜

12a 凹部

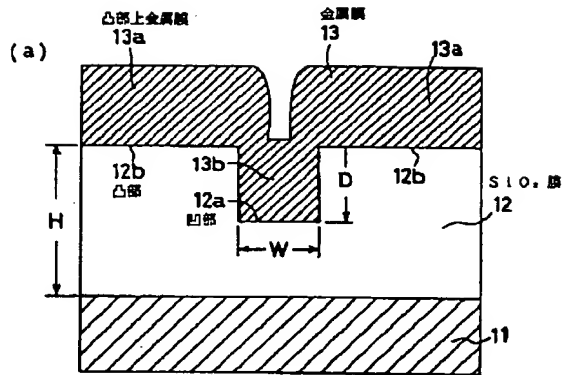
12b 凸部

13 金属膜

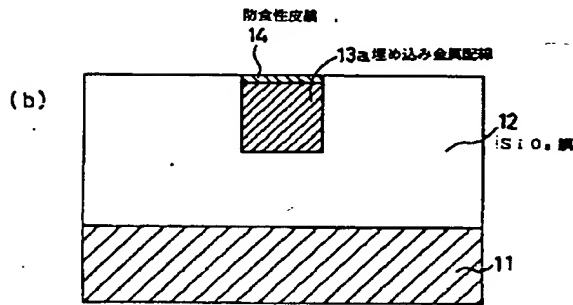
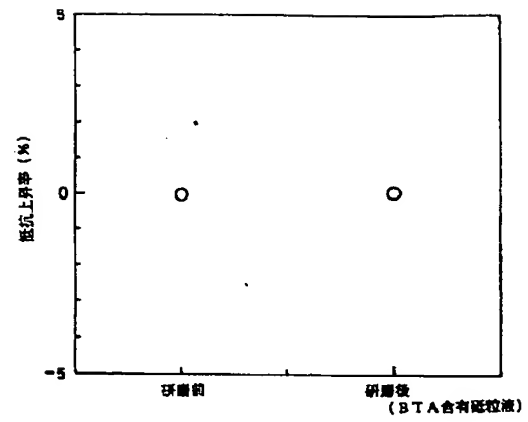
13a 凸部上金属膜

13b 埋め込み金属配線

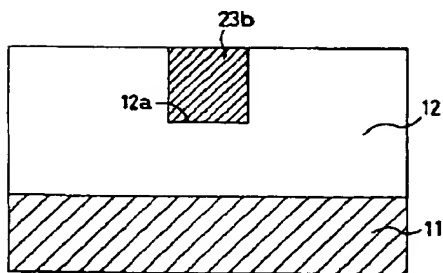
【図1】



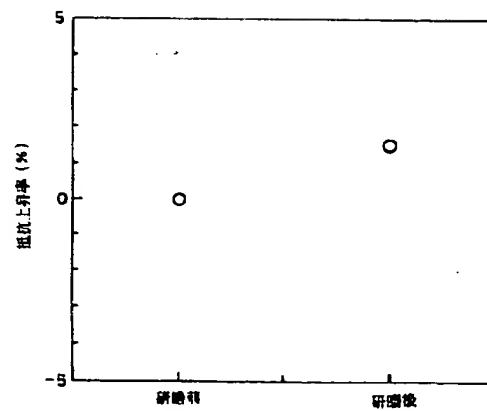
【図2】



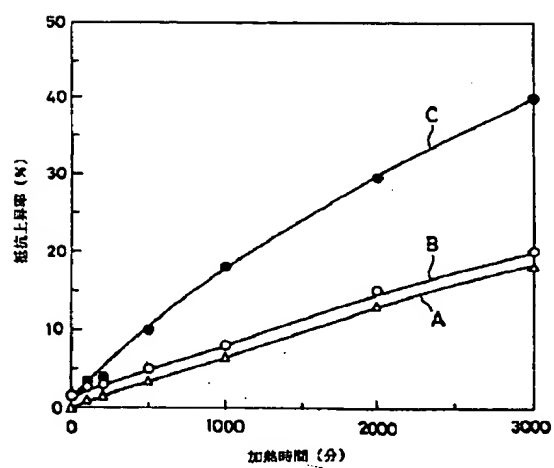
【図3】



【図4】



【圖5】



【圖6】

